Über die

# Phosphinsäuren des Dibenzylmethans

und des

# Oxymethylencamphers.

---

Inaugural-Dissertation

zur

**Erlangung der Doktorwürde**

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

**Arthur Flemming**

aus Borna.

ACAD. UNIV. BAT. ROST.

**Rostock.**

Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.

1900.

Referent: Herr Prof. Dr. **Michaelis.**

*Dem Andenken*

*seiner teuren Eltern*

*in Dankbarkeit*

*gewidmet.*

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552725_0180

# Einleitung.

Unter den organischen Verbindungen erwecken diejenigen, welche die Elemente der fünften Gruppe des periodischen Systems, der sogenannten Stickstoffgruppe, enthalten, ein besonderes Interesse. Die Anfangsglieder derselben: Stickstoff und Phosphor sind ausgesprochen Nichtmetalle, die Endglieder: Antimon und Wismuth haben schon metallische Eigenschaften, während das Arsen in der Mitte dieser beiden Klassen steht. Die organischen Verbindungen dieser Elemente nehmen daher allmählich metallorganischen Charakter an; sie sind im allgemeinen durch grosse Reaktions- und Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet.

Über die für diese Arbeit in Betracht kommenden Phosphorverbindungen sei mir gestattet, im Folgenden einiges zu berichten.

Die Geschichte der Phosphine mit Radikalen der organischen Reihe beginnt mit der Darstellung des Phenylphosphorchlorürs oder Phosphenylchlorides durch A. Michaelis[1], welcher das Chlorür durch Hindurchleiten der Dämpfe von Benzol und Phosphortrichlorid durch ein glühendes Rohr erhielt.

[1] Ann. 181, 265.

Die Homologen des Phenylphosphorchloryrs hat später ebenfalls A. Michaelis dargestellt und zwar entweder durch Einwirkung von Quecksilberverbindungen auf Phosphortrichlorid[1] oder durch Erhitzen des betreffenden Kohlenwasserstoffs mit Phosphortrichlorid und Aluminiumtrichlorid[2].

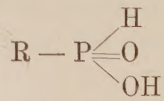
Nach einem späteren Vorschlag benannte A. Michaelis[3] die einwertigen Reste des Phosphorchlorürs — $PCl_2$ und Phosphoroxychlorids — $POCl_2$ mit Chlorphosphin und Oxychlorphosphin, die Chloride $C_6H_5PCl_2$ und $C_6H_5POCl_2$ deshalb als Phenylchlorphosphin und Phenyloxychlorphosphin.

Von den Verbindungen, in denen der Phosphor direkt mit dem Kohlenstoff des Kerns verbunden ist, unterscheidet man noch Verbindungen, bei denen die Gruppe $PCl_2$ oder $POCl_2$ erst durch Vermittelung von Sauerstoff, Stickstoff oder Schwefel mit dem Kohlenstoffatom des Kerns vereinigt ist.

Diese bezeichnet man als O-, N-, S-Chlorphosphine und Oxychlorphosphine, die Säuren dementsprechend als O-, N-, S-phosphinige und Phosphinsäuren.

Behandelt man die Chlorphosphine mit Wasser, so gehen sie in die phosphinigen Säuren über, während aus den Oxychlorphosphinen mit Wasser die Phosphinsäuren entstehen.

Die einfachen oder C-phosphinigen Säuren sind sämtlich einbasig und besitzen die Formel



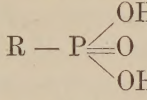
Sie krystallisieren, wenn sie ganz rein sind, gut, einige scheiden sich aber auch zuerst ölig aus. Ihre Phenylhydrazinsalze sind in kaltem Wasser schwer löslich. Mit Quecksilberchloridlösung erwärmt, wird sofort

[1] Ber. 8, 922.
[2] Ann. 212, 204.
[3] Ann. 293.

Calomel abgeschieden; beim längeren Kochen mit schwefliger Säure erfolgt Abscheidung von Schwefel; Silberlösung wird sofort reduziert, indem ein schwarzer Niederschlag von metallischem Silber entsteht. Beim Erhitzen zerfallen die phosphinigen Säuren immer so, dass Phosphin und Phosphinsäure gebildet werden.

Die Chlorphosphine addieren zwei Atome Chlor und gehen in die entsprechenden Tetrachlorphosphine $R - PCl_4$ über, die begierig Feuchtigkeit aus der Luft anziehen, indem sie erst in die Oxychlorphosphine und dann in die Phosphinsäuren übergehen.

Diese sind zweibasisch, entsprechend der Formel



Es sind beständige, sehr schön krystallisierende Verbindungen. Die Anfangsglieder sind in Wasser leicht, die höheren schwer löslich. Alle lösen sich in Alkohol, etwas schwerer in Äther. Durch Zusatz von Silbernitrat- oder Quecksilberchloridlösung zu verdünnten Lösungen der freien Säuren tritt keine Veränderung ein, dagegen entstehen nach Zusatz von wenig Ammoniak durch Silberlösung oder Chlorbarium weisse Niederschläge der entsprechenden neutralen Salze. Ersetzt man die beiden OH-Gruppen durch Chlor, z. B. durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid, so entstehen die Oxychlorphosphine, welche sich durch Zersetzen mit Wasser wieder in die Säuren zurückverwandeln lassen.

Durch Einwirkung von zwei Mol. Phosphorpentachlorid auf die Säuren erhält man die entsprechenden Oxychlorphosphine, aus denen man die Amide, Hydrazide, Ester darstellen kann, während man durch Wechselwirkung mit der Säure die Anhydride erhält.

Von den zahlreichen phosphinigen und Phosphinsäuren will ich zur Charakterisierung derselben einige anführen.

A. Michaelis[1] erhielt aus dem Phosphenylchlorid durch Zersetzung mit Wasser die phosphenylige Säure $C_6H_5P\begin{matrix}H\\=O\\OH\end{matrix}$, welche vollkommen die Reaktion der phosphinigen Säuren zeigte. Durch Quecksilberchlorid wird beim Erwärmen sofort Calomel abgeschieden, aus schwefliger Säure fällt beim längeren Kochen Schwefel aus und salpetersaures Silber wird zu metallischem Silber reduziert. Beim Erhitzen entsteht Phenylphosphin und Phosphenylsäure, entsprechend folgender Gleichung:

$$3\ C_6H_5PO_2H_2 = C_6H_5PH_2 + 2\ C_6H_5PO_3H_2.$$

Die Phosphenylsäure $C_6H_5P\begin{matrix}OH\\=O\\OH\end{matrix}$ entsteht aus dem Phosphenyltetrachlorid, -chlorobromid oder -oxychlorid durch Zersetzung mit Wasser und wurde von A. Michaelis[2] auf diese Weise erhalten.

$$C_6H_5PCl_4 + H_2O = C_6H_5POCl_2 + 2\ HCl$$

$$C_6H_5POCl_2 + 2\ H_2O = C_6H_5P\begin{matrix}OH\\=O\\OH\end{matrix} + 2\ HCl.$$

Die Phosphenylsäure ist eine starke zweibasische Säure, bildet also mit Basen saure und neutrale Salze. Die freie Säure fällt weder Chlorbarium noch Silberlösung, dagegen entstehen auf Zusatz von wenig Ammoniak weisse Niederschläge der entsprechenden neutralen Salze. Molybdänlösung giebt in phosphorsäurefreier Phosphenylsäure keinen gelben Niederschlag. Beim schnellen Erhitzen auf 250° C. zerfällt sie in Benzol und Metaphosphorsäure:

$$C_6H_5PO\begin{matrix}OH\\<\\OH\end{matrix} = PO_2OH + C_6H_6.$$

Diese Zersetzung entspricht vollkommen dem Zer-

[1] Ann. 181, 204.
[2] Ann. 181, 321.

fallen der dreibasischen Phosphorsäure in Metaphosphorsäure und Wasser. Bei dieser verbindet sich das Hydroxyl mit einem Wasserstoffatom zu Wasser, und es bleibt Metaphosphorsäure; bei der Phosphenylsäure verbindet sich die Gruppe $C_6H_5$, welche das Hydroxyl ersetzt, mit einem Wasserstoffatom zu $C_6H_6$, Benzol, und es hinterbleibt ebenfalls Metaphosphorsäure. Die Phosphenylsäure zeigt also ein gleiches Verhalten wie die aromatischen Carboxylsäuren, die bekanntlich in den Kohlenwasserstoff und Kohlendioxyd zerfallen.

$$C_6H_5COOH = C_6H_6 + CO_2.$$

Ganz anders wie diese Säuren, bei denen der Phosphor direkt an das Kohlenstoffatom gebunden ist, verhalten sich diejenigen Verbindungen, bei denen die Bindung durch ein Sauerstoffatom vermittelt wird.

Zersetzt man das von E. Noack[1] zuerst dargestellte Phenol-o-chlorphosphin $C_6H_5O.PCl_2$ mit Wasser, so ist die daraus gebildete phosphinige Säure $C_6H_5O.PO_2H_2$ gar nicht beständig, sondern zerfällt immer, auch bei Anwendung von Eiswasser, in Phenol und phosphorige Säure:

$$C_6H_5OPO_2H_2 + H_2O = C_6H_5OH + H_3PO_3.$$

Dasselbe ist auch bei dem O-Chlorphosphin des Kresols der Fall; dagegen hat Kunz[2] vom $\alpha$- und $\beta$-Naphtol etwas beständigere Säuren erhalten. Er behandelte die O-Chlorphosphine der Naphtole unter Vermeidung jeglicher Erwärmung mit Wasser, wobei Zersetzung eintrat und als Endprodukt die naphtol-O-phosphinige Säure $C_{10}H_7O.P<^{OH}_{OH}$ entstand.

Diese Säure ist äusserst unbeständig, denn bei der geringsten Erwärmung oder bei Zutritt von Feuchtigkeit zerfällt sie in $\alpha$-Naphtol und phosphorige Säure:

$$C_{10}H_7OPO_2H_2 + H_2O = C_{10}H_7OH + PO_3H_3.$$

---

[1] Ann. 218, 90.

[2] Ber. 27. 2557.

Vollkommen vor Feuchtigkeit geschützt aufbewahrt, ist sie beständig.

Weit beständiger als die o-phosphinigen Säuren sind die O-Phosphinsäuren. Die aus dem Phenol-O-oxychlorphosphin durch Zersetzung mit Wasser erhaltene Phenol-O-Phosphinsäure wurde von Jacobsen[1] zuerst dargestellt. Sie bildet, aus Wasser umkrystallisiert, schöne derbe, etwas rötlich scheinende Nadeln, die in Wasser und Alkohol löslich sind. Beim Eindampfen der wässrigen Lösung und bei der Destillation zerfällt die Säure in Phenol und Metaphosphorsäure, entsprechend der Gleichung:

$$C_6H_5OPO<^{OH}_{OH} = HPO_3 + C_6H_5OH.$$

Auch die p-Kresol-O-Phosphinsäure bildet schöne weisse, beständige Krystalle, die sich in ihrem weiteren Verhalten der Phenol-o-Phosphinsäure anschliessen.

Die von Kunz[2] durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf $\alpha$- und $\beta$-Naphtol erhaltenen O-Phosphinsäuren scheiden erst nach längerem Kochen in wässriger Lösung Naphtol aus:

$$C_{10}H_7OPO<^{OH}_{OH} + H_2O = C_{10}H_7OH + PO(OH)_3.$$

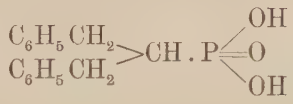
Es sind nun in der Literatur phosphorhaltige Verbindungen, die als Nebenprodukte erhalten wurden, verzeichnet, deren Konstitution noch nicht genauer untersucht ist. Diese können, dem Vorhergehenden entsprechend, C- oder O-Phosphine sein, indem dieselben nur Kohlenstoff, Sauerstoff, Wasserstoff und Phosphor enthalten, oder auch N-Phosphine, wenn sie stickstoffhaltig sind.

Da das Verhalten der Phosphine jetzt genauer bekannt ist, so schien es mir nicht uninteressant zu sein, einige dieser fraglichen Verbindungen näher zu untersuchen. Auf

[1] Ber. 8, 1521.
[2] Ber. 27, 2559.

Veranlassung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis habe ich zwei dieser als Nebenprodukte erhaltenen Verbindungen herausgegriffen und die Konstitution derselben festgestellt.

Bei der Darstellung von Dibenzylmethan durch Reduktion von Dibenzylketon erhielt Graebe[1] ein phosphorhaltiges Nebenprodukt, dessen Analyse zur Formel $C_{15}H_{17}PO_3$ führte. Die wässrige Lösung reduzierte Quecksilberchlorid- und Silberlösung nicht, auch wurde beim Kochen mit schwefliger Säure kein Schwefel abgeschieden; sie entsprach vielmehr, wie im experimentellen Teil bewiesen, vollkommen einer Phosphinsäure, und zwar einer C-Phosphinsäure. Nachdem ich durch Salzbildung konstatiert hatte, dass eine zweibasische Säure vorlag, stellte ich durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid das Oxychlorphosphin und daran anschliessend eine Reihe Derivate dar, wodurch die Konstitution bewiesen und die Säure als Dibenzylmethanphosphinsäure



erkannt wurde.

Den zweiten Teil meiner Untersuchungen bildete das von Claisen[2] bei der Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Oxymethylencampher erhaltene phosphorhaltige, schön krystallisierende Nebenprodukt, welches er als Phosphorigsäureäther des Oxymethylencamphers bezeichnete und ihm die Formel

gab.

Wenn der Verbindung diese Formel zukäme, so wäre sie nach Michaelis als O-phosphinige Säure des Oxymethylencamphers zu bezeichnen. Bei eingehender Untersuchung zeigte sich, dass die Säure sehr beständig

[1] Ber. 7, 1627.

[2] Ann. 281, 328.

war, und daher erschien die Annahme einer O-phosphinigen Säure sehr zweifelhaft. Durch Salzbildung stellte ich fest, dass die Säure zweibasisch ist; die wässrige Lösung gab keine der bei phosphinigen Säuren eintretenden Reaktionen. Durch Phosphorpentachlorid konnte ich die beiden OH-Gruppen ersetzen, indem das Oxychlorphosphin gebildet wurde.

An dieses anschliessend stellte ich noch einige Derivate dar, wodurch bewiesen wurde, dass nicht eine o-phosphinige Säure, sondern eine C-Phosphinsäure des Oxymethylencamphers in dieser Verbindung vorliegt, welcher die Formel $(C_{10}H_{14}O) = CHPO(OH)_2$ zukommt.

# Experimenteller Teil.

## I.

## Über Dibenzylmethanphosphinsäure.

Die Säure wurde nach der Vorschrift von Graebe[1] dargestellt, indem 10,0 g Dibenzylketon mit 12,0 g Jodwasserstoffsäure und 2,5 g amorphem Phosphor im Rohr eingeschlossen und 6 Stunden lang auf 180° C. erhitzt wurden. Nach dieser Zeit war der Phosphor vollkommen verschwunden. Es hatte sich ein dickflüssiges Produkt gebildet, das nur zu einem Drittel aus einem Kohlenwasserstoffe und zu zwei Dritteln aus einer phosphorhaltigen Säure bestand. Auf Zusatz von konzentrierter Natronlauge erstarrte die ganze Masse zu einem Krystallbrei, dem durch Extraktion mit Äther der Kohlenwasserstoff entzogen wurde.

Das Natronsalz der Säure wurde in wenig Wasser gelöst und dann bis zur sauren Reaktion Schwefelsäure zugefügt. Nach kurzer Zeit fiel die Säure aus und wurde nochmals aus heissem Wasser umkrystallisiert. Die Säure krystallisiert in dicken, grossen Nadeln, die bei 142° C. schmelzen, sich ziemlich leicht in heissem, sehr wenig in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Äther lösen.

[1] Ber. 7. II, 1627.

Ihre Analyse führte zur Formel:

$C_{15}H_{17}PO_3$.

Elementaranalyse:

0,1429 g Substanz gaben 0,3421 g $CO_2$ und 0,0798 g $H_2O$,

entsprechend einem Gehalt von

| Berechnet für $C_{15}H_{17}PO_3$: | Gefunden: |
|---|---|
| C = 65,21 % | 65,68 % |
| H = 6,16 % | 6,36 %. |

Bestimmung des Phosphorgehalts nach Carius:

0,3998 g Substanz gaben 0,1584 g $Mg_2P_2O_7$,

entsprechend einem Gehalt von

| Berechnet für $C_{15}H_{17}PO_3$: | Gefunden: |
|---|---|
| P = 11,23 % | 11,05 %. |

Um zunächst festzustellen, ob der Phosphor direkt oder durch Vermittelung von Sauerstoff an Kohlenstoff gebunden sei, dampfte ich die wässrige, mit konzentrierter Salzsäure stark angesäuerte Lösung zur Trockne ein. Den Rückstand löste ich in heissem Wasser, säuerte die Lösung mit Salpetersäure an und prüfte mit molybdänsaurem Ammonium auf Phosphorsäure, da sich, wenn eine O-phosphinige Säure vorliegen würde, phosphorige Säure abgespalten haben würde, die dann durch Oxydation in Phosphorsäure verwandelt worden wäre. Es trat aber keine Reaktion ein, so dass ich schon daraus schliessen konnte, dass keine O-phosphinige, sondern vielmehr eine C-Phosphinsäure vorlag, die sich durch eine weit grössere Beständigkeit auszeichnet. Diese Vermutung wurde durch das weitere Verhalten bestätigt.

Zur weiteren Charakterisierung dieser Säure wurden zunächst einige Salze derselben dargestellt.

## Silbersalz der Dibenzylmethanphosphinsäure

$$\begin{matrix} C_6H_5CH_2 \\ C_6H_5CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CHPO\!<\!\!\begin{matrix} OAg \\ OAg. \end{matrix}$$

Versetzt man eine wässrige Lösung der Säure bei gewöhnlicher Temperatur mit der zur Neutralisation nötigen Menge Ammoniak und fügt eine konzentrierte Lösung von Silbernitrat hinzu, so entsteht ein weisser, sehr lichtempfindlicher Niederschlag, der, schnell ausgewaschen und vor Luft geschützt getrocknet, dem Silbersalz $\begin{matrix} C_6H_5CH_2 \\ C_6H_5CH_2 \end{matrix}$ CHPO $\begin{matrix} OAg \\ OAg \end{matrix}$ entsprach.

Silberbestimmung:

0,2314 g Substanz gaben 0,1349 g AgCl,

entsprechend einem Gehalt von

| Berechnet für $C_{15}H_{15}PO_3Ag_2$: | Gefunden: |
|---|---|
| Ag = 44,08 % | 43,86 %. |

## Anilinsalz der Dibenzylmethanphosphinsäure

$$\begin{matrix} C_6H_5CH_2 \\ C_6H_5CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CHPO\!<\!\!\begin{matrix} ONH_3C_6H_5 \\ OH. \end{matrix}$$

Vermischt man alkoholische Lösungen gleicher Moleküle der Komponenten, so entsteht leicht das saure Anilinsalz als weisser, krystallinischer Niederschlag. Mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert, bildet das Produkt feine, seidenglänzende Nadeln, die bei 126° C. unter Zersetzung schmelzen und sich leicht in Alkohol und heissem Wasser lösen.

Elementaranalyse:

I. 0,1441 g Substanz gaben 0,3626 g $CO_2$ und 0,0886 g $H_2O$,

II. 0,1832 g Substanz gaben 0,4585 g $CO_2$ und 0,1098 g $H_2O$,

entsprechend einem Gehalt von

| Berechnet für $C_{21}H_{24}PO_3N$: | Gefunden: I. | II. |
|---|---|---|
| C = 68,29 % | 68,55 % | 68,25 % |
| H = 6,50 % | 6,83 % | 6,65 %. |

Stickstoffbestimmung:

I. 0,1135 g Substanz ergaben bei einem Barometerstand von 760 mm und einer Temperatur von 23° C. 4,2 ccm N,

II. 0,1535 g Substanz ergaben bei einem Barometerstand von 762 mm und einer Temperatur von 20° C. 5,3 ccm N,

entsprechend einem Gehalt von

| Berechnet für $C_{21}H_{24}NPO_3$ | Gefunden: I. | II. |
|---|---|---|
| N = 3,79 % | 4,17 % | 3,94 %. |

## Phenylhydrazinsalz der Dibenzylmethanphosphinsäure

$$\begin{matrix} C_6H_5\,CH_2 \\ C_6H_5\,CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CH\,PO\!<\!\!\begin{matrix} OH \\ ONH_3\,NH\,.\,C_6H_5. \end{matrix}$$

Dieses ebenfalls saure Salz wurde in entsprechender Weise, wie das Anilinsalz, dargestellt. Ich löste ein Molekül der Säure in Alkohol und fügte eine konzentrierte alkoholische Lösung frisch destillierten Phenylhydrazins zu; es entstand nach kurzer Zeit ein Niederschlag, der aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Das Phenylhydrazinsalz bildet weisse, bei 148°—149° C. schmelzende Nädelchen, die sich leicht in Alkohol und Äther lösen.

Stickstoffbestimmung:

0,1034 g Substanz gaben bei einem Barometerstand von 766 mm und einer Temperatur von 23° C. 6,8 ccm N,

entsprechend einem Gehalt von

| Berechnet | Gefunden: |
|---|---|
| für $C_{21}H_{25}N_2PO_3$ | |
| $N = 7{,}29\,\%$ | $7{,}47\,\%$. |

Wenn in der Säure $C_{15}H_{17}PO_3$ wirklich eine Phosphinsäure

$$(C_6H_5CH_2)_2CHPO(OH)_2$$

vorlag, so musste sich aus derselben vermittelst Phosphorpentachlorid auch ein Oxychlorphosphin darstellen lassen, was bei allen aromatischen Phosphinsäuren der Fall ist:

$$(C_6H_5CH_2)_2CH.PO(OH)_2 + 2\ PCl_5 =$$
$$(C_6H_3.CH_2)_2CHPOCl_2 + 2\ POCl_3 + 2\ HCl.$$

Diese Reaktion verlief in der That in der erwarteten Weise.

## Oxychlorphosphin der Dibenzylmethanphosphinsäure

$$\begin{matrix} C_6H_5CH_2 \\ C_6H_5CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CHPO\!<\!\!\begin{matrix} Cl \\ Cl. \end{matrix}$$

Dem oben Gesagten entsprechend, liess ich zur Darstellung des Oxychlorphosphins zwei Moleküle Phosphorpentachlorid auf ein Molekül der Säure einwirken. Bei Zusatz des Phosphorpentachlorids trat sofort unter beträchtlicher Wärmeentwickelung und unter reichlicher Entwicklung von Chlorwasserstoffsäure Reaktion ein, wobei der Kolbeninhalt stark aufschäumte. Um die Reaktion ganz zu Ende zu führen, musste ich noch gelinde erwärmen. Das Reaktionsgemisch bildete dann eine dicke, gelbe Flüssigkeit, welche der Destillation im luftverdünnten Raum unterworfen wurde. Es ging dabei zuerst bei 20 mm Druck bei einer Temperatur bis zu 60° C. eine farblose Flüssigkeit über, die als Phosphoroxychlorid identifiziert wurde. Das Thermometer stieg darauf rasch über 200° C., und es destillierte zwischen 225° und 235° C. ein schwach gelb gefärbtes, dickes Öl über. Da sich dies Öl bei der Analyse als noch

nicht rein erwies, so unterwarf ich es einer nochmaligen Destillation, wobei nun der grösste Teil bei einem Druck von 20 mm bei 228° C. überging. Das so erhaltene Oxychlorphosphin bildet ein fast farbloses Öl vom spez. Gewicht 1,036, das auch in der Kälte nicht fest wird. Mit Wasser und Natronlauge gekocht, bildet es das Natriumsalz der Säure zurück; beim Ansäuren der Lösung mit Schwefelsäure wird die freie Dibenzylmethanphosphinsäure wieder ausgeschieden.

Chlorbestimmung nach Carius.

0,1739 g Substanz gaben 0,1605 g AgCl,

entsprechend einem Gehalt von

| Berechnet für $C_{15}H_{15}POCl_2$ | Gefunden: |
|---|---|
| Cl = 22,68% | 22,81%. |

Phosphorbestimmung nach Carius.

I. 0,3486 g Substanz gaben 0,1167 g $Mg_2P_2O_7$,

II. 0,3345 g Substanz gaben 0,1181 g $Mg_2P_2O_7$,

entsprechend einem Gehalt von

| Berechnet für $C_{15}H_{15}POCl_2$ | Gefunden: I. | II. |
|---|---|---|
| P = 9,90% | 9,32% | 9,83%. |

## Dianilid der Dibenzylmethan-phosphinsäure

$$\begin{matrix} C_6H_5\,CH_2 \\ C_6H_5\,CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CHPO\!<\!\!\begin{matrix} NHC_6H_5 \\ NHC_6H_5. \end{matrix}$$

Nach den Untersuchungen von A. Michaelis lassen sich die Oxychlorphosphine leicht in Anilide, Hydrazide, Amide u. s. w. überführen.

Zur Darstellung des Anilides brachte ich in einem Kölbchen 1 Molekül des Oxychlorphosphins mit 4 Molekülen freien Anilins zusammen. Es trat sofort unter Wärmeentwicklung Reaktion ein, so dass für Kühlung

gesorgt werden musste. Zur Beendigung der Reaktion erhitzte ich bis zur vollkommenen Verflüssigung des Reaktionsgemisches, behandelte nach dem Erkalten den harzigen Rückstand mit sehr verdünnter Salzsäure und wusch ihn dann mit destilliertem Wasser gut aus. Hierbei wird erst alles noch vorhandene freie Anilin in das salzsaure Salz übergeführt, welches vom destillierten Wasser gelöst wird, während das gebildete Dianilid zurückbleibt und mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert wird. Das Dianilid bildet weisse, derbe Nadeln, die sich in Alkohol und Äther leicht, schwer in heissem Benzol und Chloroform lösen und bei 196° C. schmelzen.

Elementaranalyse:

0,1868 g Substanz gaben 0,5226 g $CO_2$ und 0,1089 g $H_2O$,

entsprechend einem Gehalt von

| Berechnet für $C_{27}H_{27}N_2PO$ | Gefunden: |
|---|---|
| C = 76,05% | 76,29% |
| H = 6,34% | 6,47%. |

Stickstoffbestimmung:

0,2054 g Substanz gaben bei einem Barometerstand von 767 mm und bei einer Temperatur von 24° C. 12 ccm N,

entsprechend einem Gehalt von

| Berechnet für $C_{27}H_{27}N_2PO$ | Gefunden: |
|---|---|
| N = 6,57% | 6,61%. |

## Dibenzylmethanphosphinaminsäure.

$$\begin{matrix} C_6H_5CH_2 \\ C_6H_5CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CHPO\!<\!\begin{matrix} OH \\ NH_2 \end{matrix}.$$

Lässt man auf das Oxychlorphosphin konzentriertes, wässriges Ammoniak einwirken, so tritt nach längerem

Stehen und beim Umrühren mit einem Glasstab unter Wärmeentwickelung Reaktion ein. Es bildet sich schliesslich eine zähe, gelbliche Masse, die nach dem Trocknen auf Thonplatten vollkommen fest wurde. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man die Dibenzylmethanphosphinaminsäure in Gestalt weisser, glänzender Blättchen, die sich leicht in Alkohol, schwerer in Äther lösen, bei 230° C. zusammensintern und bei 244° C. schmelzen.

Stickstoffbestimmung:

I. 0,1534 g Substanz gaben bei einem Barometerstand von 766 mm und einer Temperatur von 26° C. 7,5 ccm N,

II. 0,1115 g Substanz gaben bei einem Barometerstand von 767 mm und einer Temperatur von 25° C. 5,2 ccm N,

entsprechend einem Gehalt von

| Berechnet | Gefunden: | |
|---|---|---|
| für $C_{15}H_{18}NPO_2$ | I. | II. |
| N = 5,09 % | 5,54 % | 5,25 % |

## Dibenzylmethanphosphinaminsaures Silber

$$\begin{matrix} C_6H_5\,CH_2 \\ C_6H_5\,CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CHPO\!<\!\!\begin{matrix} OAg \\ NH_2 \end{matrix}.$$

Um dieses Silbersalz darzustellen, löste ich die Amidosäure in verdünntem Alkohol, setzte einige Tropfen Ammoniak zu und fügte dann konzentrierte Silbernitratlösung zu. Es entstand sofort ein weisser, sehr lichtempfindlicher Niederschlag, der rasch an der Saugpumpe abfiltriert und, vor Licht geschützt, getrocknet wurde. Analysiert, entsprach er obiger Formel, wodurch gleichzeitig bewiesen wurde, dass durch Einwirkung von Ammoniak auf das Oxychlorphosphin die Amidosäure entstanden war.

Silberbestimmung:

I. 0,2181 g Substanz gaben 0,0814 g AgCl,
II. 0,4035 g Substanz gaben 0,1520 g AgCl,

entsprechend einem Gehalt von

| Berechnet | Gefunden: | |
|---|---|---|
| für $C_{15}H_{17}PO_2AgN$ | I. | II. |
| Ag = 28,27 % | 28,06 % | 28,32 %. |

Stickstoffbestimmung:

0,2372 g Substanz gaben bei 764 mm Barometerstand und 16° C. 7,6 ccm N,

entsprechend einem Gehalt von

| Berechnet | Gefunden: |
|---|---|
| für $C_{15}H_{17}NPO_2Ag$ | |
| N = 3,66 % | 3,76 %. |

## Diphenylhydrazid der Dibenzylmethanphosphinsäure

$$\begin{matrix} C_6H_5CH_2 \\ C_6H_5CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CHPO\!<\!\!\begin{matrix} NH.NH.C_6H_5 \\ NH.NH.C_6H_5. \end{matrix}$$

Diese Verbindung suchte ich in analoger Weise, wie das Dianilid, darzustellen durch direktes Zusammenbringen von 1 Molekül Oxychlorphosphin mit 4 Molekülen frisch destilliertem Phenylhydrazin, doch konnte ich auf diese Weise das Diphenylhydrazid nicht aus dem harzigen Rückstand isolieren, obwohl beim Zusammenbringen des Oxychlorphosphins mit dem Phenylhydrazin Reaktion unter starker Wärmeentwickelung eingetreten war.

Ich liess deshalb 4 Moleküle frisch destilliertes Phenylhydrazin in ätherischer Lösung auf das Oxychlorphosphin einwirken und erhitzte das Reaktionsgemisch einige Stunden am Rückflusskühler. Anfangs blieb die Lösung klar, trübte sich jedoch bald unter Abscheidung von salzsaurem Phenylhydrazin. Die von letzterem abfiltrierte ätherische Lösung hinterlässt beim Verdunsten

des Äthers einen öligen Rückstand, der in analoger Weise, wie beim Anilid, mit sehr verdünnter Salzsäure und dann mit destilliertem Wasser zur Trennung vom salzsauren Phenylhydrazin behandelt wurde. Bei längerem Reiben erstarrte das Öl zu einer krystallinischen Masse, welche mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert wurde.

Das Diphenylhydrazid bildet blendend weisse Nädelchen, die bei 164° C. schmelzen, sich leicht in Alkohol und Benzol, schwerer in Äther und Petroläther lösen.

Stickstoffbestimmung:

0,1130 g Substanz gaben bei einem Barometerstand von 762 mm und einer Temperatur von 21° C. 12,3 ccm N,

entsprechend einem Gehalt von

| Berechnet | Gefunden: |
|---|---|
| für $C_{27}H_{29}PON_4$ | |
| N = 12,28 % | 12,43 %. |

## Diäthylester der Dibenzylmethanphosphinsäure

$$\begin{matrix} C_6H_5\,CH_2 \\ C_6H_5\,CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CH\,PO\!<\!\begin{matrix} OC_2H_5 \\ OC_2H_5. \end{matrix}$$

Löst man das Oxychlorphosphin in Alkohol und kocht die Lösung, so scheidet sich auf Zusatz von Wasser der Äthylester als Öl ab, welches im Scheidetrichter zur Entfernung der Salzsäure ausgewaschen und dann mit Äther aufgenommen wurde. Die ätherische Lösung wurde mit Kaliumcarbonat getrocknet und der Äther abdestilliert. Der Ester blieb als farbloses, dickes Öl zurück, welches sowohl direkt als auch nach der Destillation im luftverdünnten Raum analysiert wurde. Die Analysen ergaben jedoch immer Werte, die mit der berechneten Menge Kohlenstoff um ein Minus von ca. 3 % differierten.

Um zu einem reinen Produkt zu gelangen, liess ich in berechneter Menge frisch dargestelltes Natriumäthylat auf das Oxychlorphosphin in ätherischer Lösung einwirken, indem ich das Reaktionsgemisch einige Stunden am Rückflusskühler erhitzte. Nach beendeter Reaktion wurde die ätherische Lösung vom abgeschiedenen Chlornatrium abfiltriert, der Äther verdunstet und das hierbei zurückbleibende Öl nochmals mit Äther aufgenommen und über Kaliumcarbonat getrocknet. Die filtrierte ätherische Lösung, nach dem Verdunsten des Äthers im luftverdünnten Raum destilliert, gab bei 246° C. und einem Druck von 20 mm eine reichliche Ausbeute des Diäthylesters, welcher eine wasserhelle, dicke Flüssigkeit bildet.

Elementaranalyse:

0,2249 g Substanz gaben 0,5708 g $CO_2$ und 0,1589 g $H_2O$,

entsprechend einem Gehalt von

| Berechnet für $C_{19}H_{25}PO_3$ | Gefunden: |
|---|---|
| C = 68,67 % | 69,01 % |
| H = 7,53 % | 7,84 %. |

## Diphenylester der Dibenzylmethanphosphinsäure

$$\begin{matrix} C_6H_5\,CH_2 \\ C_6H_5\,CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CH\,PO\!<\!\!\begin{matrix} OC_6H_5 \\ OC_6H_5 \end{matrix}.$$

Viel leichter erhielt ich den Diphenylester beim Zusammenbringen von 1 Molekül Oxychlorphosphin mit 2 Molekülen Phenol und Erhitzen des Reaktionsgemisches im Ölbade auf 115°—120° C., bis keine Salzsäure mehr entweicht. Nach dem Erkalten wäscht man den harzigen Rückstand mit ganz verdünnter Natronlauge aus, um etwa noch vorhandenes Phenol zu lösen. Es hinterblieb

ein öliger Rückstand, der nach längerem Stehen zu einer schmutzig braunen, festen Masse erstarrte. Diese löste ich in wenig Alkohol. Nach einiger Zeit schieden sich aus der alkoholischen Lösung gelbliche Krystalle aus, die, wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert, schliesslich weiss wurden. Der Phenolester bildet weisse, harte Krystalle, die sich in Alkohol, Äther und Benzol leicht lösen und bei 120° C. schmelzen.

Elementaranalyse:

I. 0,1120 g Substanz gaben 0,3130 g $CO_2$ und 0,0629 g $H_2O$,

II. 0,1749 g Substanz gaben 0,4863 g $CO_2$ und 0,1018 g $H_2O$,

entsprechend einem Gehalt von

| Berechnet für $C_{27}H_{25}PO_3$ | Gefunden: I. | II. |
|---|---|---|
| C = 75,70% | 75,54% | 75,83% |
| H = 5,86% | 6,18% | 6,11%. |

## p-Kresolester der Dibenzylmethanphosphinsäure

$$\begin{matrix} C_6H_5\,CH_2 \\ C_6H_5\,CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CH\,PO\!<\!\begin{matrix} O\,.\,CH_3\,.\,C_6H_4 \\ O\,.\,CH_3\,.\,C_6H_4. \end{matrix}$$

Den p-Kresolester erhielt ich leicht in analoger Weise, wie den Phenolester, indem ich 1 Molekül Oxychlorphosphin mit 2 Molekülen p-Kresol 10 Stunden lang am Rückflusskühler im Ölbad auf 150° C. erhitzte. Den nach dem Erkalten zurückbleibenden Rückstand wusch ich mit ganz verdünnter Natronlauge aus, um etwa nicht in Reaktion getretenes p-Kresol zu entfernen. Es hinterblieb hierbei eine schmutzig-braune zähe Masse, die nach längerem Stehen in einer Kältemischung und nach fleissigem Reiben mit einem Glasstab zu einer krystallinischen Masse erstarrte. Aus Alkohol umkrystallisiert, schied sich der Ester in gelblichen Krystallen ab, die ich

wiederholt aus siedendem Benzol umkrystallisierte; auf diese Weise erhielt ich den p-Kresolester in kleinen weissen Nädelchen, die sich leicht in Alkohol, Äther, heissem Benzol und Chloroform lösen und bei 131° C. schmelzen.

Elementaranalyse:

0,1291 g Substanz gaben 0,3615 g $CO_2$ und 0,0764 g $H_2O$,

entsprechend einem Gehalt von

| Berechnet für $C_{29}H_{29}PO_3$ | Gefunden: |
|---|---|
| C = 76,31 % | 76,29 % |
| H = 6,36 % | 6,57 %. |

## Anhydrid der Dibenzylmethanphosphinsäure

$$\begin{matrix} C_6H_5\,CH_2 \\ C_6H_5\,CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CHPO_2.$$

Das Anhydrit erhielt ich nach der allgemeinen Darstellungsmethode der Anhydride durch Einwirkung des Chlorids der Säure auf die Säure.

Ich löste gleiche Moleküle Säure und Oxychlorphosphin in wasserfreiem Benzol und erhitzte die Lösung so lange im Ölbade auf ca. 100° C. am Rückflusskühler, bis keine Salzsäuredämpfe mehr entwichen. Um das Anhydrid vor Zersetzung durch die Luft zu schützen, brachte ich die filtrierte Lösung in einen Exsikkator, um das Benzol durch Absaugen zu verdunsten. Auf diese Weise hinterblieb eine gelbliche, schmierige Masse, die auch nach längerem Stehen und nach Reiben mit einem Glasstab nicht fest wurde. Da ich auf diese Weise zu keinem reinen Präparat gelangte, so schlug ich einen andern Weg ein, um das Anhydrid krystallinisch zu erhalten. Ich löste das Oxychlorphosphin und die Säure zu gleichen Molekülen in Benzol und verfuhr mit dieser Lösung wie

das erste Mal. Nachdem alle Salzsäure ausgetrieben war, setzte ich zu der noch heissen Benzollösung soviel wasserfreien Petroläther, bis eine Trübung entstand, erhitzte dann diese Mischung nochmals am Rückflusskühler, bis die Lösung wieder klar wurde und liess dann die luftdicht verschlossene Lösung erkalten. Nach einiger Zeit entstand eine krystallinische Fällung. Das Anhydrid bildet weisse, tafelförmige Krystalle, die bei 151° C. schmelzen und sich leicht in den gewöhnlichen Lösungsmitteln lösen. Mit Wasser bildet es die Säure zurück; diese Umwandlung vollzieht sich schon allmählich beim Stehenlassen an der Luft.

Elementaranalyse:

0,1422 g Substanz gaben 0,3642 g $CO_2$ und 0,0779 g $H_2O$,

entsprechend einem Gehalt von

| Berechnet für $C_{15}H_{15}PO_2$ | Gefunden: |
|---|---|
| C = 69,76 % | 69,85 % |
| H = 5,81 % | 6,08 %. |

## Konstitution der Säure

$C_{15}H_{17}PO_3$.

Da die Säure weder, mit Quecksilberchloridlösung erwärmt, Quecksilber, noch aus Silberlösung metallisches Silber abscheidet, auch beim Kochen mit schwefliger Säure keine Schwefelabscheidung erfolgt, so geht daraus hervor, dass es keine phosphinige Säure ist. Die grosse Beständigkeit, die Bildung des beständigen Silbersalzes, des Oxychlorphosphins, Anilids, Hydrazids, der Ester und des Anhydrids erbringen vielmehr den Beweis, dass die Säure den Phosphor direkt an ein Kohlenstoffatom gebunden enthält und es daher eine C-Phosphinsäure ist, welcher die Formel $\begin{matrix} C_6H_5\,CH_2 \\ C_6H_5\,CH_2 \end{matrix}\!>\!CHPO\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}$ zukommt.

## Spaltung der Säure.

Während Graebe die Säure mit Natronkalk der Destillation unterwarf und dabei einen bei 300° C. siedenden Kohlenwasserstoff, zum grössten Teil aber Toluol und Äthylbenzol erhielt, unterwarf ich die Säure allein der trocknen Destillation. Ich erhielt dabei zwei Fraktionen: ein Teil ging zwischen 110° und 120° C. über, während dann das Thermometer rasch über 200° C. stieg und ich den anderen, weitaus grösseren Teil bei 300° C. auffing. Beide Fraktionen destillierte ich nochmals, wobei der eine Kohlenwasserstoff bei 110° C. farblos überging, während der zwischen 290°—300° C. gelblich gefärbt war.

Den bei 110° C. übergehenden Kohlenwasserstoff behandelte ich nun mit 1 %iger Permanganatlösung, um ihn zu oxydieren. Nach einigen Stunden war die Oxydation beendet, was am Verschwinden des Geruches bemerkbar war. Ich filtrierte nun vom ausgeschiedenen Braunstein ab und dampfte die ablaufende wasserhelle Flüssigkeit auf dem Wasserbad bis zur Trockne ein. Es hinterblieb ein krystallinischer Rückstand, den ich aus heissem Wasser umkrystallisierte. Ich erhielt so weisse Blättchen, die als Benzolsäure identifiziert wurden. Sie schmelzen bei 121° C.; im Reagenzglas erhitzt, sublimieren sie, deutlich nach Benzoesäure riechend.

Elementaranalyse:

0,1675 g Substanz gaben 0,4223 g $CO_2$ und 0,0772 g $H_2O$,

entsprechend einem Gehalt von

| Berechnet für $C_7H_6O_2$ | Gefunden: |
|---|---|
| C = 68,85 % | 68,75 % |
| H = 4,91 % | 5,12 %. |

Der bei 110° übergehende Kohlenwasserstoff war demnach identisch mit Toluol, das durch die Permanganatlösung zu Benzoesäure oxydiert worden war.

Vor der Untersuchung des zweiten Kohlenwasserstoffs unterwarf ich erst das bei der Reduktion des Dibenzylketons erhaltene Dibenzylmethan einer näheren Untersuchung und stellte von diesem die Di- und Tetranitroverbindung dar.

Die vom Dibenzylmethan gemachten Elementaranalysen ergaben folgende Werte:

I. 0,1330 g Substanz gaben 0,4435 g $CO_2$ und 0,1022 g $H_2O$,

II. 0,1556 g Substanz gaben 0,5235 g $CO_2$ und 0,1196 g $H_2O$,

entsprechend einem Gehalt von

| Berechnet für $C_{15}H_{16}$ | Gefunden: I. | II. |
|---|---|---|
| C = 91,83 % | 90,94 % | 91,75 % |
| H = 8,17 % | 8,54 % | 8,54 %. |

## Tetranitrodibenzylmethan

$C_{15}H_{12}(NO_2)_4$.

Bei der Einwirkung von warmer rauchender Salpetersäure erhielt ich nicht die Di- sondern die Tetranitroverbindung. Ich trug nun unter Kühlung das Dibenzylmethan in rauchende Salpetersäure tropfenweise ein, wobei stets heftige Reaktion eintrat. Beim Eingiessen des Reaktionsgemisches in kaltes Wasser schied sich die Nitroverbindung als gelbes Öl ab, das nach kurzer Zeit erstarrte. Mehrmals aus Chloroform umkrystallisiert, erhielt ich fast weisse Krystallnädelchen, die bei 162° bis 164° C. schmolzen und sich leicht in Alkohol und Chloroform lösen. Die Analyse ergab, dass auch auf diese Weise die Tetranitroverbindung entstanden war.

Stickstoffbestimmung:

I. 0,1419 g Substanz gaben bei einem Barometerstand von 762 mm und einer Temperatur von 14° C. 18,5 ccm N,

II. 0,1892 g Substanz gaben bei einem Barometerstand von 766 mm und einer Temperatur von 16° C. 24,4 ccm N,

entsprechend einem Gehalt von

| Berechnet | Gefunden: | |
|---|---|---|
| für $C_{15}H_{12}(NO_2)_4$ | I. | II. |
| N = 14,89% | 15,31% | 15,10%. |

## Dinitrodibenzylmethan

$C_{15}H_{14}(NO_2)_2$.

Zur Darstellung der Dinitroverbindung löste ich das Dibenzylmethan in Eisessig und fügte rauchende Salpetersäure tropfenweise zu. Auch hierbei trat die Reaktion sehr heftig und unter Wärmeentwickelung ein, so dass ich für Kühlung sorgen musste. In kaltes Wasser gegossen, schied sich ein Öl ab, das bald krystallinisch erstarrte und aus Chloroform umkrystallisiert wurde. Die Dinitroverbindung bildete feine, weisse Nädelchen, die bei 139° C. schmelzen und sich leicht in Alkohol und Chloroform lösen.

Stickstoffbestimmung:

0,1442 g Substanz gaben bei 764 mm Barometerstand und bei 16° C. Temperatur 12,4 ccm N,

entsprechend einem Gehalt von

| Berechnet | Gefunden: |
|---|---|
| für $C_{15}H_{14}(NO_2)_2$ | |
| N = 9,79% | 10,08%. |

Nach dieser Untersuchung unterwarf ich den bei der Destillation zwischen 290°—300° C. erhaltenen Kohlenwasserstoff der Elementaranalyse, bekam aber hierbei keine übereinstimmenden Resultate, sondern Kohlenstoff, schwankend zwischen 88—90% und Wasserstoff zwischen 6—7%. Da ein ihm anhaftender phosphinartiger Geruch darauf schliessen liess, dass er nicht vollkommen rein sei,

so behandelte ich den Kohlenwasserstoff zunächst mit verdünnter Natronlauge. Da auch nach längerem Stehen und vielfachem Umschütteln der Geruch noch nicht verschwunden war, trennte ich den Kohlenwasserstoff von der Natronlauge und brachte ihn in einem geräumigen Scheidetrichter mit Wasser und Wasserstoffsuperoxyd zusammen. Das Gemisch liess ich unter häufigem Umschütteln längere Zeit stehen. Nachdem der auf diese Weise behandelte Kohlenwasserstoff von dem phosphinartigen Geruch befreit war, trennte ich die wässrige Schicht von dem überstehenden Kohlenwasserstoff, nahm diesen mit Äther auf, verdunstete letzteren und destillierte den Kohlenwasserstoff für sich mehrmals, wobei er zwischen 290° und 300° C. als fast farblose, aromatisch riechende Flüssigkeit überging. Durch die Elementaranalyse stellte ich fest, das in diesem Kohlenwasserstoff Dibenzylmethan vorlag.

Elementaranalyse:

0,1432 g Substanz gaben 0,4815 g $CO_2$ und 0,1086 g $H_2O$,

entsprechend einem Gehalt von

| Berechnet für $C_{15}H_{16}$ | Gefunden: |
|---|---|
| C = 91,83 % | 91,70 % |
| H = 8,17 % | 8,42 %. |

In ganz analoger Weise, wie beim Dibenzylmethan beschrieben, erhielt ich von diesem abgespaltenen Kohlenwasserstoff durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure, zwei Nitroverbindungen, und zwar entstand durch Einwirkung auf den unverdünnten Kohlenwasserstoff die Tetranitro-, durch Einwirkung auf den mit Eisessig verdünnten Kohlenwasserstoff die Dinitroverbindung. Beide entsprachen in ihrem Aussehen, Schmelzpunkten und sonstigem Verhalten den vorher beschriebenen Nitroprodukten des Dibenzylmethans, was durch die Stickstoffbestimmungen vollkommen bestätigt wurde.

Stickstoffbestimmung
des Tetranitrodibenzylmethans
$C_{15}H_{12}(NO_2)_4$.

0,1432 g Substanz gaben bei einem Barometerstand von 766 mm und einer Temperatur von 16° C. 18,5 ccm N,

entsprechend einem Gehalt von

| Berechnet | Gefunden: |
|---|---|
| für $C_{15}H_{12}(NO_2)_4$ | |
| N = 14,98 % | 15,18 %. |

Stickstoffbestimmung
des Dinitrodibenzylmethans
$C_{15}H_{14}(NO_2)_2$.

0,1321 g Substanz gaben bei einem Barometerstand von 764 mm und einer Temperatur von 15° C. 11,2 cmm N,

entsprechend einem Gehalt von

| Berechnet | Gefunden: |
|---|---|
| für $C_{15}H_{14}(NO_2)_2$ | |
| N = 9,79 % | 9,98 %. |

Die Dibenzylmethanphosphinsäure war demnach bei der trocknen Destillation in Toluol und Dibenzylmethan gespalten worden.

II.

## Über Oxymethylencampherphosphinsäure.

Diese Säure erhielt Claisen[1] bei der Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Oxymethylencampher als Nebenprodukt. Ich schlug zur Darstellung derselben den von Claisen angegebenen Weg ein.

[1] Ann. 281, 328.

## Darstellung des Oxymethylencamphers.

In einen geräumigen, ca. 3 Liter fassenden Kolben giebt man 50,0 ccm reinen Äther und presst 31,0 g Natrium als Draht oder dünnes Band dazu; den Kolben verbindet man mit einem Rückflusskühler und Tropftrichter, beschickt ihn mit 200,0 g Campher, in 750 ccm reinem Äther gelöst, und kühlt mit einer Kältemischung äusserlich gut ab. Durch den Tropftrichter lässt man nun 175,0 g Amylformiat — einen kleinen Überschuss gegenüber der berechneten Menge — allmählich zufliessen. Der jedesmalige Zusatz betrage ca. 20—30 g; mit erneutem Zusatz warte man, bis das vorher zugesetzte reagiert hat; den Kolbeninhalt schüttele man von Zeit zu Zeit gut um. Im Anfang ist die Reaktion recht lebhaft, später wird sie ruhiger. Das Zufügen des Amylformiats wird in der Regel 1—2 Stunden in Anspruch nehmen; nach 2 Stunden ist das meiste Natrium verschwunden und der Kolbeninhalt in einen mehr oder weniger dicken Brei von gelber bis gelbbräunlicher Farbe verwandelt. Vor weiterer Verarbeitung wird zweckmässig 12 Stunden stehen gelassen, wobei sich die Menge des abgeschiedenen Natriumsalzes noch erheblich vermehrt. Alsdann giesst man Eiswasser hinzu, schüttelt um, bis alles gelöst ist und trennt die gelbe wässrige Schicht von dem aufschwimmenden Äther. Die wässrige Lösung wird zur Entfernung vom Campher und Borneol noch ein- bis zweimal mit Äther geschüttelt und schliesslich von dem gelösten Äther durch längeres Durchleiten eines Luftstromes befreit. Darauf kühlt man durch Einwerfen von Eis ab und setzt so lange verdünnte Essigsäure (ca. 30%) zu, als dadurch noch eine ölige Fällung bewirkt wird. Wenn diese — nach einer oder mehreren Stunden — völlig krystallinisch erstarrt ist, saugt man ab, wäscht gut mit destilliertem Wasser nach und lässt das Produkt auf porösen Thontellern an der Luft trocknen. Der letzte Rest der sehr hartnäckig anhängenden Feuchtigkeit

muss durch längeres Einstellen ins Vakuum über Schwefelsäure beseitigt werden.

$$2\ C_{10}H_{16}O + Na_2 + CHO.OC_5H_{11} =$$
$$(C_{10}H_{14}O) = CHONa + C_{10}H_{17}ONa + C_5H_{11}OH.$$

Obwohl niedriger schmelzend wie der reine Oxymethylencampher (meist 70°—75° C.), enthält dieses Rohprodukt nur Spuren von Beimengungen und kann ohne Weiteres zur Darstellung von Derivaten benutzt werden.

## Chlorid des Oxymethylencamphers[1].

Zu dem gut getrockneten und fein gepulverten Oxymethylencampher (3 Moleküle), welcher sich in einem mit Tropftrichter und Rückflusskühler versehenen Kolben befand, liess ich die Hälfte des Gewichtes von Phosphortrichlorid (2 Moleküle) allmählich zufliessen. Erwärmung und lebhaftes Entweichen von Salzsäuredämpfen zeigten den sofortigen Eintritt der Reaktion an, nach deren Ende noch eine Viertelstunde auf dem Wasserbad erhitzt wurde. Der Kolbeninhalt war dann in ein dickes, fast syrupartiges, schwach gelb gefärbtes Liquidum verwandelt, zu welchem nach dem Erkalten so viel Wasser und alkoholfreier Äther zugefügt wurde, als erforderlich war, um bei einigem Umschütteln die Masse zu lösen.

Hierauf gab ich Eisstücke zu, wusch einige Male mit Wasser und versetzte dann mit Sodalösung in solcher Menge, dass die untere wässrige Schicht auch nach kräftigem Schütteln deutlich alkalisch reagierte. Die abgehobene ätherische Schicht wurde mit Chlorcalcium getrocknet, der Äther verdampft und der ölige Rückstand im Vakuum fraktioniert. Hierbei ging ziemlich die ganze Masse bei 119° C. unter einem Druck von 16 mm über, doch liess die Ausbeute zu wünschen übrig.

[1] Ann. 281, 361.

## Nebenprodukt bei der Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Oxymethylencampher.

Claisen glaubte, dass bei dem Waschen der Chlorverbindung mit Sodalösung ein Teil rückwärts zu Oxymethylencampher zersetzt werde und suchte letzteren durch Ansäuern der alkalischen Waschwässer mit verdünnter Schwefelsäure wieder zu gewinnen. In beträchtlicher Menge fiel dabei eine weisse, krystallinische Substanz aus, welche aber viel höher als das Ausgangsprodukt schmilzt. Sie war schwer löslich in kaltem, ziemlich reichlich in siedendem Wasser; von Ligroin wurde sie kaum, von Benzol etwas mehr, von Chloroform leicht gelöst. Durch erneutes Auflösen in Natriumcarbonat und Wiederausfällen mit Mineralsäuren sowie durch nachfolgendes Umkrystallisieren, erst aus heissem Wasser, dann aus siedendem Benzol, konnte sie leicht gereinigt werden und bildete dann farblose Nädelchen vom Schmelzpunkt 113°—115° C. Die qualitative Analyse ergab Abwesenheit von Chlor und Vorhandensein von Phosphor. Die Bestimmung des letzteren nach Carius führte Claisen zu folgendem Wert:

| Berechnet | Gefunden: |
|---|---|
| P = 12,70% | 12,23%. |

Ich stellte die Säure genau nach der Vorschrift von Claisen dar und reinigte sie durch wiederholtes Umkrystallisieren aus siedendem Wasser. Das von mir erhaltene Produkt war vollkommen rein und schmolz bei 113°—115° C.

Die Säure, der Elementaranalyse unterworfen, ergab folgende Werte:

I. 0,1297 g Substanz gaben 0,2478 g $CO_2$ und 0,0887 g $H_2O$,

II. 0,1113 g Substanz gaben 0,2136 g $CO_2$ und 0,0758 g $H_2O$,

entsprechend einem Gehalt von

| Berechnet | Gefunden: | |
|---|---|---|
| für $C_{11}H_{17}PO_4$ | I. | II. |
| C = 54,09% | 52,12% | 52,34% |
| H = 6,96% | 7,59% | 7,51%. |

Phosphorbestimmung nach Carius:

I. 0,1945 g Substanz gaben 0,0851 g $Mg_2P_2O_7$,
II. 0,4293 g Substanz gaben 0,1868 g $Mg_2P_2O_7$,

entsprechend einem Gehalt von

| Berechnet | Gefunden: | |
|---|---|---|
| für $C_{11}H_{17}PO_4$ | I. | II. |
| P = 12,70% | 12,18% | 12,13%. |

Da die Analyse der Säure für die Formel $C_{11}H_{17}PO_4$ zu wenig Kohlenstoff und zu viel Wasserstoff ergeben hatte, so schien es mir nicht unwahrscheinlich, dass die Säure krystallwasserhaltig sei, was auch eine Wasserbestimmung bestätigte:

Krystallwasserbestimmung:

Ich brachte die Säure in ein vorher bei 100° C. getrocknetes und gewogenes Wägegläschen und erhitzte es längere Zeit auf 110° C. 0,5581 g nahmen allmählich 0,0217 g ab, entsprechend einem Gewichtsverlust von 3,88%. Die Säure enthält demnach Krystallwasser, und zwar ½ Molekül, denn, auf die Formel $(C_{10}H_{14}O)CHPO\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$ + ½ Molekül $H_2O$ berechnet, müsste der Gewichtsverlust 3,55% betragen. Beide vorher von mir ausgeführten Elementaranalysen und auch die von Claisen gemachte Phosphorbestimmung stimmen mit dieser Formel überein, denn ich erhielt dabei folgende Werte:

| Berechnet | Gefunden: | |
|---|---|---|
| für $C_{11}H_{17}PO_4 + ½$Mol.$H_2O$ | I. | II. |
| C = 52,17% | 52,12% | 52,34% |
| H = 7,11% | 7,59% | 7,51% |
| P = 12,23% | 12,18% | 12,13%, |

während Claisen 12,13% Phosphor fand.

Von der wasserfreien Säure führte ich auch eine Elementaranalyse aus und erhielt dabei folgende Werte:

0,1166 g Substanz gaben 0,2316 g $CO_2$ und 0,0751 g $H_2O$,

entsprechend einem Gehalt von

| Berechnet für $C_{11}H_{17}PO_4$ | Gefunden: |
|---|---|
| C = 54,09% | 54,19% |
| H = 6,96% | 7,15%. |

Phosphorbestimmung nach Carius:

0,2865 g Substanz gaben 0,1298 g $Mg_2P_2O_7$,

entsprechend einem Gehalt von

| Berechnet für $C_{11}H_{17}PO_4$ | Gefunden: |
|---|---|
| P = 12,70% | 12,63%. |

Da die O-phosphinigen Säuren leicht in phosphorige Säure und in eine OH-Verbindung zerfallen, so war es von Wichtigkeit, festzustellen, wie fest der Phosphor gebunden sei. Ich dampfte deshalb die mit konzentrierter Salzsäure versetzte wässrige Lösung zur Trockne ein, nahm den Rückstand mit Wasser auf, gab etwas Salpetersäure zu und versetzte dann mit molybdänsaurem Ammonium. Da hierbei keine Reaktion eintrat, der Phosphor demnach nicht abgespalten war, so schien die Annahme einer O-phosphinigen Säure sehr zweifelhaft.

## Silbersalz der Oxymethylencampherphosphinsäure.

Zu einer mit der zur Neutralisation erforderlichen Menge Ammoniak versetzten konzentrierten Lösung der Säure fügte ich eine konzentrierte Lösung von Silbernitrat hinzu, wobei ein weisser, sehr lichtempfindlicher Niederschlag entstand, der an der Saugpumpe rasch ausgewaschen und getrocknet wurde. Das auf diese Weise

erhaltene Silbersalz war vollkommen weiss, gab aber, der Analyse unterworfen, keine stimmenden Resultate, sondern ich erhielt 1—4% Silber zu wenig. Auch ein Versuch, das Salz aus der genau mit ½ Normal-Ammoniaklösung neutralisierten Lösung der Säure mit der berechneten Menge Silbernitrat darzustellen, lieferte ein zwar vollkommen weisses, aber nicht analysenreines Salz, woraus ich vermute, dass durch das Auswaschen ein Teil des normalen in das saure Salz übergeführt wurde.

### Ammoniumsalz der Oxymethylencampher-phosphinsäure

$$(C_{10}H_{14}O)CHPO{<}^{OH}_{ONH_4}$$

Das saure Ammoniumsalz erhielt ich leicht, indem ich die Säure in konzentrierter wässriger Ammoniakflüssigkeit löste und die Lösung vorsichtig auf dem Wasserbad zur Trockne verdampfte. Dabei hinterblieb das Ammoniumsalz in feinen, weissen Blättchen, die sich leicht in Alkohol und Wasser lösen; sie sintern bei 200° C. zusammen und schmelzen bei 219°—220° C.

Stickstoffbestimmung:

0,1792 g Substanz gaben bei einem Barometerstand von 764 mm und einer Temperatur von 16° C. 8,5 ccm N,

entsprechend einem Gehalt von

| Berechnet | Gefunden: |
|---|---|
| für $C_{11}H_{20}NPO_4$ | |
| N = 5,36% | 5,55%. |

### Anilinsalz der Oxymethylencampherphosphin-säure

$$(C_{10}H_{14}O)CHPO{<}^{OH}_{ONH_3C_6H_5}.$$

Zur Darstellung dieses Salzes vermischte ich alkoholische Lösungen gleicher Moleküle Säure und frisch

destillierten Anilins; nach kurzer Zeit entstanden ein krystallinischer Niederschlag, der mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Das Anilinsalz der Oxymethylencampherphosphinsäure bildet blendend weisse, seidenglänzende Nadeln, die bei 195° — 196° C. schmelzen und sich leicht in Alkohol und Äther lösen.

Elementaranalyse:

0,1408 g Substanz gaben 0,3142 g $CO_2$ und 0,0924 g $H_2O$,

entsprechend einem Gehalt von

| Berechnet für $C_{17}H_{24}PO_4N$ | Gefunden: |
|---|---|
| C = 60,53% | 60,84% |
| H = 7,12% | 7,29%. |

Stickstoffbestimmung:

0,1261 g Substanz gaben bei einem Barometerstand von 762 mm und einer Temperatur von 14° C. 4,8 ccm N,

entsprechend einem Gehalt von

| Berechnet für $C_{11}H_{24}NPO_4$ | Gefunden: |
|---|---|
| N = 4,15% | 4,49%. |

## Bleisalz der Oxymethylencampherphosphinsäure

$$(C_{10}H_{14}O)CHPO<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>Pb.$$

Um das Bleisalz darzustellen, versetzte ich eine konzentrierte wässrige Lösung der Säure mit essigsaurem Blei, wobei ein weisser, krystallinischer Niederschlag gebildet wurde.

Bleibestimmung:

I. 0,5610 g Substanz gaben 0,3846 g $PbSO_4$,

II. 0,3151 g Substanz gaben 0,2138 g $PbSO_4$,

entsprechend einem Gehalt von

| Berechnet | Gefunden: | |
|---|---|---|
| für $C_{11}H_{15}PbPO_4$ | I. | II. |
| Pb = 45,98 % | 46,75 % | 46,23 %. |

## Oxychlorphosphin der Oxymethylencampher-phosphinsäure.

Das Oxychlorphosphin des Oxymethylencamphers erhielt ich leicht durch Einwirkung von 2 Molekülen Phosphorpentachlorid auf die Phosphinsäure. Es trat sofort unter Wärmeentwicklung und lebhaftem Aufschäumen sowie unter Ausstossen von Salzsäuredämpfen Reaktion ein, die zum Schluss durch gelindes Erwärmen beendigt werden musste. Es war so eine dicke, gelb gefärbte Flüssigkeit auf Grund folgender Reaktion entstanden:

$$(C_{10}H_{14}O)CHPO{<}^{OH}_{OH} + 2\ PCl_5 =$$

$$(C_{10}H_{14}O)CHPO^{Cl}_{Cl} + 2\ HCl + 2\ POCl_3.$$

Als ich das Reaktionsgemisch im luftverdünnten Raum der Destillation unterwarf, ging bei 20 mm Druck bis zu 60° C. alles Phosphoroxychlorid über, das Thermometer stieg rasch bis 170° C. und destillierte zwischen 175° und 185° C. das Oxychlorphosphin über, sofort in der Vorlage zu einer weissen, krystallinischen Masse erstarrend, die sich, der Analyse unterworfen, als vollkommen rein erwies.

Das Oxychlorphosphin des Oxymethylencamphers bildet feine, weisse, tafelförmige Krystalle, die bei 51° C. schmelzen und begierig Feuchtigkeit aus der Luft aufnehmen, sich wieder in die Säure zurückverwandelnd.

Beim Kochen mit Wasser oder Natronlauge und nachherigem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure fällt die Säure wieder aus. Die Ausbeute blieb hinter der theoretischen weit zurück, da sich ein grosser Teil bei der Destillation zersetzte und etwa nur 40 % Oxychlorphosphin erhalten werden konnte.

Chlorbestimmung nach Carius:

0,1407 g Substanz gaben 0,1426 g AgCl, entsprechend einem Gehalt von

| Berechnet | Gefunden: |
|---|---|
| für $C_{11}H_{15}PO_2Cl_2$ | |
| Cl = 25,26 % | 25,02 %. |

Phosphorbestimmung nach Carius:

0,3516 g Substanz gaben 0,1738 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend einem Gehalt von

| Berechnet | Gefunden: |
|---|---|
| für $C_{11}H_{15}PO_2Cl_2$ | |
| P = 11,04 % | 10,91 %. |

## Dianilid der Oxymethylencampherphosphinsäure

$$(C_{10}H_{14}O)CHPO{<}^{NHC_6H_5}_{NHC_6H_5}.$$

Bei direktem Zusammenbringen des Oxychlorphosphins mit Anilin trat sehr heftige Reaktion unter starker Wärmeentwickelung ein, doch gelang es mir nicht, aus dem nach dem Auswaschen mit verdünnter Salzsäure und destilliertem Wasser zurückbleibenden öligen Rückstand das Dianilid zu isolieren.

Ich löste deshalb 1 Molekül des Oxychlorphosphins in wasserfreiem Äther und fügte die ätherische Lösung von 4 Molekülen frisch destilliertem Anilin hinzu. Es trat unter Wärmeentwickelung sofort Reaktion ein, was an der Trübung zu erkennen war; ich erhitzte nun noch

einige Stunden am Rückflusskühler, filtrierte darauf die ätherische Lösung von dem abgeschiedenen salzsauren Anilin ab und verdunstete den Äther. Das zurückbleibende Öl behandelte ich mit verdünnter Salzsäure, wusch mit destilliertem Wasser ordentlich aus und filtrierte von dem festgewordenen, harzigen Rückstand ab. Letzteren krystallisierte ich wiederholt aus Alkohol um, erhielt das Dianilid auf diese Weise in Gestalt feiner, gelber Nädelchen, die bei 227°—228° C. schmelzen und sich leicht in Alkohol und Äther lösen.

Stickstoffbestimmung:

0,1185 g Substanz gaben bei einem Barometerstand von 766 mm und einer Temperatur von 12° C. 7,4 ccm N,

entsprechend einem Gehalt von

| Berechnet | Gefunden: |
|---|---|
| für $C_{23}H_{27}N_2PO_2$ | |
| N = 7,10% | 7,47%. |

Phosphorbestimmung nach Carius:

0,3815 g Substanz gaben 0,1065 g $Mg_2P_2O_7$,

entsprechend einem Gehalt von

| Berechnet | Gefunden: |
|---|---|
| für $C_{23}H_{27}N_2PO_2$ | |
| P = 7,86% | 7,71%. |

## p-Ditoluid der Oxymethylencampherphosphinsäure

$$(C_{10}H_{14}O)CHPO\begin{cases}\overset{4}{N}H\overset{1}{C_6H_4}.CH_3\\ \overset{4}{N}H\overset{1}{C_6H_4}CH_3.\end{cases}$$

Das p-Ditoluid der Phosphinsäure des Oxymethylencamphers erhielt ich auf analoge Weise, wie das Dianilid, indem ich auf 1 Molekül des Oxychlorphosphins 4 Moleküle p-Toluidin in ätherischer Lösung einwirken liess und das

Reaktionsgemisch einige Stunden am Rückflusskühler kochte. Die ätherische Lösung des Ditoluids filtrierte ich vom ausgeschiedenen salzsauren p-Toluidin ab, destillierte den Äther ab und behandelte den öligen Rückstand mit verdünnter Salzsäure. Das nach dem Auswaschen mit destilliertem Wasser zurückbleibende Öl erstarrte erst nach längerem Reiben mit einem Glasstab. Nach öfterem Umkrystallisieren aus Alkohol bildet das p-Toluid weisse Krystallnädelchen, die bei 210° C. schmelzen und sich leicht in Alkohol, Äther und Chloroform, nicht aber in Wasser lösen.

Stickstoffbestimmung:

0,1128 g Substanz gaben bei einem Barometerstand von 759 mm und einer Temperatur von 13° C. 6,5 ccm N,

entsprechend einem Gehalt von

| Berechnet | Gefunden: |
|---|---|
| für $C_{25}H_{31}N_2PO_2$ | |
| $N = 6{,}65\%$ | 6,80%. |

## p-Diphenetidid der Oxymethylencampherphosphinsäure

$$(C_{10}H_{14}O)CHPO<\begin{matrix}\overset{4}{N}\overset{}{H}\,.\,C_6H_4(O\overset{1}{C}_2H_5)\\ NH\,.\,C_6H_4(OC_2H_5).\end{matrix}$$

Auch bei der Darstellung dieser Verbindung schlug der Versuch fehl, durch direktes Erhitzen der beiden Komponenten zum Ziel zu gelangen, und musste ich das p-Phenetidin in ätherischer Lösung auf das Oxychlorphosphin einwirken lassen. Es trat unter Wärmeentwickelung sofort Reaktion ein, so dass nach kurzer Zeit alles salzsaure p-Phenetidin ausgeschieden war. Die abfiltrierte ätherische Lösung hinterliess nach Verdunsten des Äthers einen harzigen Rückstand, der einige Male aus Alkohol umkrystallisiert wurde.

Das p-Diphenetidid bildet voluminöse gelbe Nädelchen, die sich leicht in Alkohol und Äther lösen und bei 137° bis 138° C. schmelzen.

Elementaranalyse:

0,1951 g Substanz gaben 0,4832 g $CO_2$ und 0,1315 g $H_2O$,

entsprechend einem Gehalt von

| Berechnet für $C_{27}H_{35}PO_4N_2$ | Gefunden: |
|---|---|
| C = 67,22% | 67,54% |
| H = 7,26% | 7,48%. |

Stickstoffbestimmung:

0,1272 g Substanz gaben bei einem Barometerstand von 766 mm und einer Temperatur von 17° C. 6,6 ccm N,

entsprechend einem Gehalt von

| Berechnet für $C_{27}H_{35}N_2PO_4$ | Gefunden: |
|---|---|
| N = 5,80% | 6,07%. |

## Diäthylester der Oxymethylencampher-phosphinsäure

$$(C_{10}H_{14}O)CHPO{<}^{OC_2H_5}_{OC_2H_5}.$$

Um diese Verbindung darzustellen, verfuhr ich folgendermassen:

Ich löste die auf das Oxychlorphosphin berechnete Menge Natrium in wasserfreiem Alkohol und gab, nachdem alles Natrium verschwunden war, das in wasserfreiem Äther gelöste Oxychlorphosphin hinzu. Gleich bei Zusatz der ätherischen Lösung trübte sich die Mischung, ein Zeichen, dass die Reaktion sofort vor sich ging. Das Reaktionsgemisch erhitzte ich nun 12 Stunden am Rückflusskühler im Ölbad auf 80° C., wobei sich reichlich

Chlornatrium abschied. Nachdem ich die Lösung filtriert hatte, destillierte ich den Äther ab; es hinterblieb ein öliger Rückstand, der, auch in einer Kältemischung längere Zeit mit einem Glasstab gerieben, nicht fest wurde. Um den Ester vollkommen rein zu erhalten, löste ich ihn nochmals in Äther und trocknete die ätherische Lösung mit Kaliumcarbonat; den Äther destillierte ich ab und unterwarf den Ester der Destillation im luftverdünnten Raum. Ein grosser Teil ging unter Zersetzung über, doch erhielt ich bei 20 mm Druck zwischen 195° — 205° C. ein schwach gelb gefärbtes, öliges Destillat, das, analysiert, dem Diäthylester entsprach.

Elementaranalyse:

0,1582 g Substanz gaben 0,3483 g $CO_2$ und 0,1189 g $H_2O$,

entsprechend einem Gehalt von

| Berechnet für $C_{15}H_{25}PO_4$ | Gefunden: |
|---|---|
| C = 60,00% | 60,04% |
| H = 8,03% | 8,34%. |

## Spaltung der Säure.

Bei der trocknen Destillation der Säure ging zunächst bei 100° C. das Krystallwasser über, das Thermometer stieg dann über 200° C., ohne dass Zersetzung eintrat. Erst bei 221° C. zersetzte sich die Säure unter Braunfärbung und Abgabe eines brenzlichen Geruches. Unter tropfenweiser Destillation stieg das Thermometer rasch über 300° C., so dass ich genötigt war, das Thermometer zu entfernen, um die Destillation beendigen zu können.

Das rotbraune Destillat unterwarf ich zunächst der Destillation mit Wasserdämpfen, wobei ein geringer Anteil überging, den ich zunächst untersuchte.

Ich nahm ihn mit Äther auf und unterwarf ihn nach Verdampfung des Äthers einer nochmaligen Destillation, wobei ich aber keinen einheitlichen Siedepunkt erhalten konnte, sondern das Destillat ging tropfenweise zwischen 120°—200° C. über. Da ich auf diese Weise keinen Kohlenwasserstoff isolieren konnte, so versuchte ich, durch Oxydation mit 1% Permanganatlösung ein Oxydationsprodukt zu erhalten, woraus ich auf einen abgespaltenen Kohlenwasserstoff schliessen konnte.

Zu diesem Zweck brachte ich den in Wasser suspendierten Kohlenwasserstoff in ein geräumiges Becherglas und fügte, unter fortwährendem Rühren, aus einem Scheidetrichter tropfenweise die 1% Permanganatlösung hinzu. Nach mehreren Stunden war die Oxydation beendigt. Ich filtrierte die Lösung von dem abgeschiedenen Braunstein ab und dampfte die klare wässrige Lösung auf dem Wasserbad zur Trockne ein. Da der hinterbleibende Rückstand anorganische Salze enthielt, so setzte ich zunächst etwas verdünnte Schwefelsäure zu, wobei der ganze Rückstand unter Aufbrausen und Auftreten eines Geruches nach Essigsäure in Lösung ging.

Den nicht mit Wasserdämpfen übergegangenen Anteil nahm ich auch mit Äther auf und destillierte ihn nach Verdunstung des Äthers nochmals. Auch hierbei konnte ich keinen konstanten Siedepunkt erreichen, sondern das Destillat ging tropfenweise zwischen 200° und 300° C. über.

Ich behandelte dies Destillat nun, genau wie das andere, mit 1%iger Permanganatlösung, konnte aber auch hierbei nach dem Eindampfen der abfiltrierten wässrigen Lösung weiter nichts wie Kohlensäure und Essigsäure nachweisen.

Die Säure scheint sich demnach unter vollkommener Ringspaltung zu zersetzen.

## Konstitution der Säure.

Die Säure kann, wie schon hervorgehoben, keine O-phosphinige Säure sein, wie Claisen annahm, da sie sehr beständig ist und weder beim Eindampfen mit Salzsäure, noch beim Kochen mit Wasser eine Säure des Phosphors abspaltet; auch treten alle die sonst bei phosphinigen Säuren eintretenden Reaktionen nicht auf: die Säure reduziert weder Quecksilberchlorid- noch Silberlösung, scheidet auch beim Kochen mit schwefliger Säure keinen Schwefel ab. Andererseits spricht die zweibasische Natur der Säure, Bildung des Silbersalzes und des Oxychlorphosphins sowie die grosse Beständigkeit im krystallinischen Zustand und in wässriger Lösung dafür, dass eine C-Phosphinsäure vorliegt, der die Formel $C_{10}H_{14}OCH\text{-}PO(OH)_2$ zukommen muss.

Es fragt sich nun, wie kann eine Phosphinsäure durch Wirkung des Phosphortrichlorides entstehen?

Wir haben als einzige Analogiefälle die Bildung der Oxyphosphinsäure aus Aldehyden und Phosphortrichlorid und der Diacetonphosphinsäure aus Aceton und Phosphortrichlorid.

Fossek[1] hat gezeigt, dass durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Aldehyde, und zwar sowohl der aliphatischen als auch der aromatischen Reihe Oxychlor phosphine entstehen.

Bei dieser Reaktion verwandeln sich die Aldehyde vorerst unter Erwärmen in ein dickflüssiges, gelbes bis braunes Öl, welches, mit Wasser versetzt, heftig unter starkem Erwärmen und Ausstossen von Salzsäure reagiert. Auf vermehrten Wasserzusatz erfolgt eine Scheidung des Gemisches in zwei Schichten.

Die obere Schicht (beim Benzaldehyd die untere) enthält Aldehyd und ölige Körper, welche ihre Entstehung wohl der Einwirkung des bei der Reaktion frei ge-

[1] Centralblatt 1884, 454; 1885, 88; 1886, 321.

wordenen Chlorwasserstoffs verdanken, die untere, neben Salzsäure, das durch die Einwirkung des Phosphortrichlorids auf Aldehyd hauptsächlich entstandene Produkt: eine Phosphor enthaltende organische Säure, welche nach dem Filtrieren beim Eindampfen auf dem Wasserbad zu einer Krystallmasse erstarrt.

Aus Alkohol umkrystallisiert, sind diese Produkte rein weiss, in Körner- oder Schuppenform krystallisiert, luftbeständig, nicht hygroskopisch, lösen sich sehr leicht in Kalilauge und Wasser, schwerer in Äther und Benzol. Mit Wasserdämpfen sind sie nicht flüchtig. Beim Erhitzen schmelzen sie, bei höherer Temperatur wird die geschmolzene Masse erst rot, bläht sich dann unter Entwickelung weisser Dämpfe auf und hinterlässt beim Glühen einen schwarzen Fleck.

Die wässrige Lösung giebt mit Silbernitrat keinen, die mit Ammoniak genau neutralisierte einen weissen Niederschlag, der sich in Ammoniak und Salpetersäure leicht löst. Die mit Ammoniak im Überschuss versetzte wässrige Lösung der Säure übt auf salpetersaures Silber auch in der Wärme keine reduzierende Wirkung aus.

Mit Barytwasser und Kalilauge entstehen in Wasser leicht lösliche, krystallisierende Salze, die, je nach der angewandten Menge, sauer oder neutral sind.

Von den vier Sauerstoffatomen, welche das Molekül enthält, sind also nur zwei als saure Hydroxylgruppen vorhanden, woraus sich die zweibasische Natur der Säure ergiebt.

Um die Struktur dieser Säuren zu erforschen, hat Fossek das Verhalten zu Phosphorpentachlorid, zu übermangansaurem Kali, sowie bei der trocknen Destillation untersucht. Derselbe kommt zu dem Schluss, das nur die Formel $R—P\begin{matrix}O\\(OH)_2\end{matrix}$ zulässig ist. Durch übermangansaures Kali wird z. B. $C_4H_9C(OH)HP\begin{matrix}O\\(OH)_2\end{matrix}$ in Valer-

aldehyd und phosphorige Säure gespalten, und bei der trocknen Destillation tritt die Zerreissung des Moleküls in derselben Weise ein, wobei sich aber die phosphorige Säure weiter in Phosphorwasserstoff und Phosphorsäure zersetzt.

Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid erfolgt Ersatz der 3 Hydroxylgruppen durch Chlor, in obiger Säure beispielsweise: $C_4H_9C.Cl.H.POCl_2$.

Man muss daher diese Säuren als Oxyphosphinsäuren bezeichnen, die in ihrer Zusammensetzung den additionellen Verbindungen der Aldehyde mit Natriumbisulfit, Blausäure und Ammoniak gleichen. Indem diese Körper ein Wasserstoffatom an den Aldehydsauerstoff abgeben, wird es den einwertigen Resten — CN, — $SO_3Na$ und — $NH_2$ möglich, mit der nunmehr hydroxylierten Alkylgruppe, in Bindung zu treten.

Nach der Ansicht von A. Michaelis entstehen diese Säuren in der Weise, dass zunächst das Phosphortrichlorid mit einer Valenz an den Sauerstoff, mit der anderen an den Kohlenstoff tritt:

$$CH_3CHO + PCl_3 = CH_3CH\begin{cases} O \\ | \\ PCl_3, \end{cases}$$

dann aus diesem Chlorid das erst entstandene Öl durch Wasser unter Bildung von Phosphinsäure zersetzt wird:

$$CH_3CH\begin{cases} O \\ | \\ PCl_3 \end{cases} + H.OH = CH_3CH<\begin{matrix} OH \\ PCl_3OH \end{matrix}$$

$$CH_3CH<\begin{matrix} OH \\ PCl_3OH \end{matrix} + 2\ H_2O =$$

$$CH_3CH<\begin{matrix} OH \\ PO(OH)_2 \end{matrix} + 3\ HCl.$$

Durch Einwirkung von Phosphorchlorür auf Aceton bei Gegenwart von Chloraluminium entsteht folgende Verbindung:

$$\begin{array}{l}(CH_3)_2\,C-O\\ \quad\quad\quad\ |\quad\ |\\ CH_3\,CO-CH-P\,Cl,\end{array}$$

die also einen Rest des Phosphortrichlorids enthält, und aus dieser direkt durch Wasser eine Phosphinsäure:

$$\begin{array}{l}(CH_3)_2\,C-O\\ \quad\quad\ |\quad\ |\\ CH_3-CO\,CH-P\,Cl\end{array} + 2\,H_2O = \begin{array}{l}(CH_3)_2\,CH\\ \quad\quad\ |\\ CH_3\,CO-CH-PO(OH)_2\end{array} + HCl$$

Entsprechend dieser Reaktion erscheint es nun nicht unwahrscheinlich, dass bei Einwirkung von Phosphortrichlorid auf den Oxymethylencampher letzterer in der Aldehydform reagiert und so zunächst eine Oxyphosphinsäure entsteht:

$$C_9H_{14}O-CH.COH + PCl_3 = C_9H_{14}O-CH-CH\begin{array}{l}O\\ |\\ PCl_3\end{array}$$

$$C_9H_{14}O-CH-CH\begin{array}{l}O\\ |\\ PCl_3\end{array} + 3\,H_2O =$$

$$C_9H_{14}O-CH-CH\begin{array}{l}OH\\ PO(OH)_2\end{array} + 3\,HCl.$$

Diese Oxyphosphinsäure würde dann sofort ein Molekül Wasser verlieren, indem die Hydroxylgruppe mit dem Wasserstoffatom des zweiten Kohlenstoffatoms austritt und doppelte Bindung erfolgt:

$$C_9H_{14}O-CH-CH\begin{array}{l}OH\\ PO(OH)_2\end{array} =$$

$$C_9H_{14}O-C=CH-PO(OH)_2 + H_2O.$$

In dieser Weise scheint mir die Bildung der Phosphinsäure völlig erklärt zu sein.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Landes-Universität Rostock auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, diesem meinem hochverehrten Lehrer für die freundliche Unterstützung und die wertvollen Ratschläge, die mir während meiner Arbeit stets in reichem Masse zu Teil wurden, meinen herzlichsten Dank auch an dieser Stelle auszusprechen.